

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000063752 A**(43) Date of publication of application: **29.02.00**

(51) Int. Cl.

**C09D183/04****B32B 9/00****C08J 7/04**(21) Application number: **10233759**(22) Date of filing: **20.08.98**(71) Applicant: **JSR CORP**(72) Inventor: **SAKAGAMI TOSHIKI  
OTAKI YASUSHI  
ISHIKAWA SATOSHI**

## (54) COATING COMPOSITION AND COATING FILM

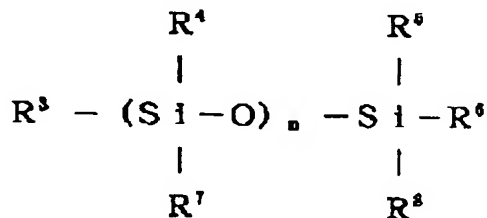
## (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating composition not containing a compound in which harmfulness to human body is worried without lowering barrier property to gas such as oxygen or steam and useful for packaging uses, etc. of medicines, etc. by including a specific organosilane, etc. as a main component.

SOLUTION: This coating composition consists mainly of (A) at least one kind of compound among an organosilane of the formula,  $R_1nSi(OR_2)_{4-n}$  [ $R_1$  is a 1-8C organic group;  $R_2$  is a 1-5C alkyl or the like; and (n) is 0-2], a hydrolysate of the above silane and silane condensate, and (B) a silyl group-containing fluorine-based polymer having at least one silyl group having silicon atom bonded to hydrolyzable group and/or hydroxy group in one molecule of the polymer. Furthermore, the coating composition preferably further contains (C) an organopolysiloxane of the formula [ $R_3$  to  $R_8$  are each a 1-8C organic group; (m) is  $\geq 1$ ; weight

average molecular weight expressed in terms of polystyrene is 150-10,000; and SiO bond is straight-chain-like and/or branch-like bond].

COPYRIGHT: (C)2000,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-63752

(P 2 0 0 0 - 6 3 7 5 2 A)

(43) 公開日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C09D183/04		C09D183/04	4F006
B32B 9/00		B32B 9/00	A 4F100
C08J 7/04		C08J 7/04	P 4J038
	CER		CER M

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全15頁)

(21) 出願番号	特願平10-233759	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成10年8月20日 (1998.8.20)	(72) 発明者	阪上 俊規 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	大瀧 靖史 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(74) 代理人	100085224 弁理士 白井 重隆

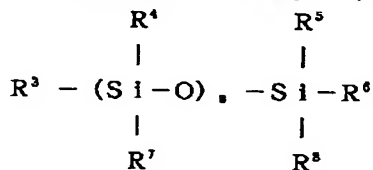
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング組成物およびコーティングフィルム

(57) 【要約】

【課題】 酸素透過度が極めて小さく、また人体に無害なコーティング組成物、およびこれを用いたガスバリア性に優れたコーティングフィルムを提供する。

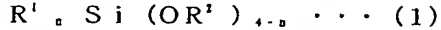
【解決手段】 (a) 一般式  $R^1 - Si(OR^2)_4$  で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれた少なくとも1種、ならびに (b) シリル基含有フッ素系重合体、さらに必要に応じて、これらと (c) 一般式



で表されるオルガノポリシロキサンを主成分とするガスバリア用コーティング組成物、および、この組成物から形成される塗膜層を有するガスバリア性に優れたコーティングフィルム。

## 【特許請求の範囲】

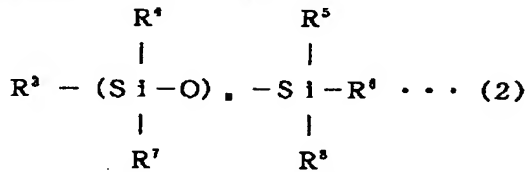
## 【請求項1】 (a) 一般式 (1)



(式中、 $R^1$  は同一または異なり、炭素数1～8の有機基、 $R^2$  は同一または異なり、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～6のアシル基もしくはフェニル基を示し、 $n$ は0～2の整数である)で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれた少なくとも1種、ならびに

(b) 加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を重合体1分子中に少なくとも1個有するシリル基含有フッ素系重合体を主成分とするガスバリア用コーティング組成物。

## 【請求項2】 (c) 一般式 (2)



(式中、 $R^3 \sim R^8$  は同一または異なり、炭素数1～8の有機基を示し、かつ $R^3 \sim R^8$  には少なくともアルコキシ基または水酸基を含み、また $m$ は1以上、かつポリスチレン換算の重量平均分子量が150～10,000であり、さらに $-Si-O-$ 結合は直鎖状および/または分岐状である)で表されるオルガノポリシロキサンを含有する請求項1記載のガスバリア用コーティング組成物。

【請求項3】 (d) 金属アルコレート、金属アルコレートと $\beta$ -ジケトン類および/または $\beta$ -ケトエステル類との反応で得られるキレート化合物、ならびに該金属アルコレートおよび/またはキレート化合物を水と反応させて得られる加水分解物の群から選ばれた少なくとも1種を含有する請求項1または2記載のガスバリア用コーティング組成物。

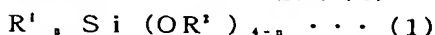
【請求項4】 (e) 硬化促進剤を含有する請求項1～3いずれか1項記載のガスバリア用コーティング組成物。

【請求項5】 (f) 平均粒径0.01～0.2 $\mu$ mのケイ素酸化物および/または金属酸化物の微粒子を含有する請求項1～4いずれか1項記載のガスバリア用コーティング組成物。

【請求項6】 上記(a)成分および(b)成分、あるいは、(a)成分、(b)成分および(c)成分を、

(g) 親水性有機溶媒中で、加水分解および/または縮合してなる請求項1～5いずれか1項記載のガスバリア用コーティング組成物。

## 【請求項7】 (a) 一般式 (1)

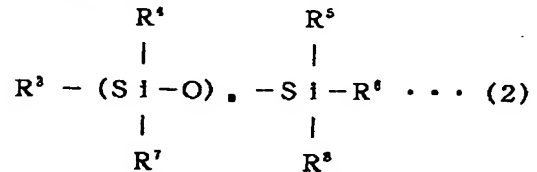


(式中、 $R^1$  は同一または異なり、炭素数1～8の有機

基、 $R^2$  は同一または異なり、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～6のアシル基もしくはフェニル基を示し、 $n$ は0～2の整数である)で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれた少なくとも1種、

(b) 加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を重合体1分子中に少なくとも1個有するシリル基含有フッ素系重合体、ならびに

## (c) 一般式 (2)



(式中、 $R^3 \sim R^8$  は同一または異なり、炭素数1～8の有機基を示し、かつ $R^3 \sim R^8$  には少なくともアルコキシ基または水酸基を含み、また $m$ は1以上、かつポリスチレン換算の重量平均分子量が150～10,000であり、さらに $-Si-O-$ 結合は直鎖状および/または分岐状である)で表されるオルガノポリシロキサンを主成分とするコーティング組成物。

【請求項8】 (d) 金属アルコレート、金属アルコレートと $\beta$ -ジケトン類および/または $\beta$ -ケトエステル類との反応で得られるキレート化合物、ならびに該金属アルコレートおよび/またはキレート化合物を水と反応させて得られる加水分解物の群から選ばれた少なくとも1種、(e) 硬化促進剤、ならびに(f) 平均粒径0.01～0.2 $\mu$ mのケイ素酸化物および/または金属酸化物の微粒子の群から選ばれた少なくとも1種を含有する請求項7記載のコーティング組成物。

【請求項9】 上記(a)成分、(b)成分および

(c)成分を、(g) 親水性有機溶媒中で、加水分解および/または縮合してなる請求項7または8記載のコーティング組成物。

【請求項10】 合成樹脂フィルム上に、請求項1～9いずれか1項記載のコーティング組成物から形成される塗膜層が積層されたコーティングフィルム。

【請求項11】 合成樹脂フィルム上に、金属および/または無機化合物の蒸着層と請求項1～9いずれか1項記載のコーティング組成物から形成される塗膜層とが積層されたコーティングフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、医薬品、食品、化粧品、煙草、トイレットリー分野などの包装用途に用いられ、酸素、水蒸気、その他の内容物を変質させるガスの透過を阻止するのに有効なコーティング組成物、およびこれを用いたガスバリア性に優れたコーティングフィルムに関する。

## 【0002】

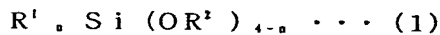
【従来の技術】近年、医薬品、食品、化粧品、煙草、トイレット分野などの包装用途に用いられる包装材料は、例えば食品用であれば蛋白質、油脂類の酸化などの内容物の変質を防止し、味などの品質保持のために、酸素、水蒸気、その他の内容物を変質させるガスを透過させないガスバリア性を有する材料が用いられている。このような従来の問題点に対応し、例えば、特開平 7-266485 号公報には、高分子樹脂組成物からなる基材上に、1 種以上の金属アルコキッドあるいはその加水分解物と、分子中に少なくとも 2 個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物との混合溶液を主剤とするコーティング剤を塗布し、加熱乾燥してなるガスバリア性被膜層を形成したガスバリア材が提案されている。しかしながら、このガスバリア材には、イソシアネート基を有するイソシアネート化合物、メラミン、ホルムアルデヒド、塩化錫などが含有されており、特に医療品、食品用途では人体へ間接的に経口する可能性があり、人体に有害であるという問題点を有している。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の技術的課題を背景になされたもので、酸素や水蒸気などの気体に対するバリア性が低下することなく、またイソシアネート基を有するイソシアネート化合物、メラミン、ホルムアルデヒド、塩化錫などの人体への有害性が懸念される化合物を含まず、人体に無害なコーティング組成物、およびこれを用いたガスバリア性に優れたコーティングフィルムを提供することを目的とする。

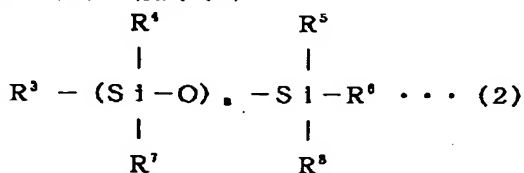
#### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(a) 一般式 (1)



(式中、 $R^1$  は同一または異なり、炭素数 1~8 の有機基、 $R^2$  は同一または異なり、炭素数 1~5 のアルキル基または炭素数 1~6 のアシル基もしくはフェニル基を示し、 $n$  は 0~2 の整数である) で表されるオルガノシラン (以下「(a) オルガノシラン」ともいう)、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれた少なくとも 1 種、ならびに

(b) 加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を重合体 1 分子中に少なくとも 1 個有するシリル基含有フッ素系重合体を主成分とするガスバリア用コーティング組成物を提供するものである。ここで、本発明のガスバリア用コーティング組成物には、(c) 一般式 (2)



(式中、 $R^3 \sim R^8$  は同一または異なり、炭素数 1~8

の有機基を示し、かつ  $R^3 \sim R^8$  には少なくともアルコキシ基または水酸基を含み、また  $m$  は 1 以上、かつポリスチレン換算の重量平均分子量が 150~10,000 であり、さらに  $-Si-O-$  結合は直鎖状および/または分岐状である) で表されるオルガノポリシロキサンを含有するものが好ましい。また、本発明のガスバリア用コーティング組成物には、(d) 金属アルコレート、金属アルコレートと  $\beta$ -ジケトン類および/または  $\beta$ -ケトエステル類との反応で得られるキレート化合物、ならびに該金属アルコレートおよび/またはキレート化合物を水と反応させて得られる加水分解物の群から選ばれた少なくとも 1 種を含有するものが好ましい。さらに、本発明のガスバリア用コーティング組成物には、(e) 硬化促進剤を含有するものが好ましい。さらに、本発明のガスバリア用コーティング組成物には、(f) 平均粒径 0.01~0.2  $\mu m$  のケイ素酸化物および/または金属酸化物の微粒子を含有するものが好ましい。さらに、本発明のガスバリア用コーティング組成物は、上記

(a) 成分および (b) 成分、あるいは、(a) 成分、

(b) 成分および (c) 成分を、(g) 親水性有機溶媒

中で、加水分解および/または縮合してなるものが好ましい。次に、本発明は、上記 (a) 成分、(b) 成分および (c) 成分を主成分とするコーティング組成物を提供するものである。ここで、本発明のコーティング組成物には、(d) 金属アルコレート、金属アルコレートと  $\beta$ -ジケトン類および/または  $\beta$ -ケトエステル類との反応で得られるキレート化合物、ならびに該金属アルコレートおよび/またはキレート化合物を水と反応させて得られる加水分解物の群から選ばれた少なくとも 1 種、

(e) 硬化促進剤、ならびに (f) 平均粒径 0.01~0.2  $\mu m$  のケイ素酸化物および/または金属酸化物の微粒子の群から選ばれた少なくとも 1 種を含有するのが好ましい。また、本発明のコーティング組成物は、上記

(a) 成分、(b) 成分および (c) 成分を、(g) 親水性有機溶媒中で、加水分解および/または縮合してなるものが好ましい。次に、本発明は、合成樹脂フィルム上に、上記 (ガスバリア用) コーティング組成物から形成される塗膜層が積層されたコーティングフィルムを提供するものである。また、本発明は、合成樹脂フィルム上に、金属および/または無機化合物の蒸着層と上記

(ガスバリア用) コーティング組成物から形成される塗膜層とが積層されたコーティングフィルムを提供するものである。

#### 【0005】

【発明の実施の形態】本発明のガスバリア用コーティング組成物は、上記一般式 (1) で表される (a) オルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれた少なくとも 1 種と (b) シリル基含有フッ素系重合体、さらに必要に応じて、これらと上記一般式 (2) で表される (c) オルガ

ノポリシロキサンを主成分とし、ガスバリア用途に有用である。また、本発明のコーティング組成物は、上記

(a)成分、(b)成分および(c)成分を主成分とし、ガスバリア用途に有用であるが、特に用途限定はされない。以下、上記ガスバリア用コーティング組成物および上記コーティング組成物を総称して、「本発明のコーティング組成物」ともいう。

【0006】上記一般式(1)で表される(a)'オルガノシランにおいて、R<sup>1</sup>は、同一または異なり、炭素数1~8の有機基であり、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基などのアルキル基、そのほかγ-クロロプロピル基、ビニル基、3,3,3-トリフロロプロピル基、γ-グリシドキシプロピル基、γ-メタクリルオキシプロピル基、γ-メルカプトプロピル基、フェニル基、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル基などが挙げられる。また、一般式(1)で表される(a)'オルガノシランにおいて、R<sup>1</sup>は、同一または異なり、炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~6のアシル基もしくはフェニル基である。R<sup>2</sup>の炭素数1~5のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基などを挙げることができ、炭素数1~6のアシル基としては、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、カプロイル基などを挙げることができる。

【0007】上記一般式(1)において、nは0~2の整数であり、nが3以上では、高分子量化することができないので、本発明の(a)'オルガノシランとしては不適当である。nは、好ましくは1または0、さらに好ましくは0である。ここで、(a)'オルガノシランにおいて、nが0であるオルガノシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラアセチルオキシシラン、テトラフェノキシシランなどを挙げることができる。これらの(a)'オルガノシランのうち、テトラアルコキシシラン類が好ましく、さらに好ましくはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランである。これらのオルガノシランは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0008】また、一般式(1)において、nが1であるオルガノシランの具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ペンチルトリメトキシシラン、n-ペンチルトリエトキシシラン、シクロヘ

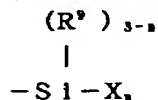
キシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフロロプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン類のほか、メチルトリアセチルオキシシラン、メチルトリフェノキシシランなどを挙げることができる。上記一般式(1)のnが1であるオルガノシランは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0009】さらに、一般式(1)のnが2であるオルガノシランの具体例としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジ-i-プロピルジメトキシシラン、ジ-i-プロピルジエトキシシラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ-n-ブチルジエトキシシラン、n-ペンチル・メチルジメトキシシラン、n-ペンチル・メチルジエトキシシラン、シクロヘキシル・メチルジメトキシシラン、シクロヘキシル・メチルジエトキシシラン、フェニル・メチルジメトキシシラン、フェニル・メチルジエトキシシラン、ジ-n-ペンチルジメトキシシラン、ジ-n-ペンチルジエトキシシラン、ジ-n-ヘキシルジメトキシシラン、ジ-n-ヘキシルジエトキシシラン、ジ-n-ヘプチルジメトキシシラン、ジ-n-ヘプチルジエトキシシラン、ジ-n-オクチルジメトキシシラン、ジ-n

ーオクチルジエトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどのジアルコキシシラン類のほか、ジメチルジアセチルオキシシラン、ジメチルジフェノキシシランなどを挙げることができる。これらの一般式(1)のnが2であるオルガノシランは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。上記(a)'オルガノシランのうち、好ましくは40モル%以上、さらに好ましくは50モル%以上が、 $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ である場合が望ましい。また、上記 $\text{R}^1$ としては、好ましくはアルキル基、アシル基であり、さらに好ましくはアルキル基であり、これにより、本発明の目的とする一段と優れたコーティング組成物が得られる。

【0010】次に、本発明に用いられる(b)シリル基含有フッ素系重合体は、主鎖がフッ素系重合体からなり、好ましくは末端あるいは側鎖に、加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基(以下「特定シリル基」ともいう)を重合体1分子中に少なくとも1個、好ましくは2個以上含有するものである。このような(b)シリル基含有フッ素系重合体は、本発明のコーティング組成物から得られる塗膜を硬化させる際に、そのシリル基中の加水分解性基および/または水酸基が、上記(a)および/または後記(c)成分と共縮合することにより、優れた塗膜性能をもたらすことができる。(b)成分における特定シリル基の含有量は、ケイ素原子に換算して、特定シリル基の導入前の重合体に対し、通常、0.001~20重量%である。

【0011】特定シリル基は、好ましくは下記一般式



(式中、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基、アミノキシ基、フェノキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基などの加水分解性基および/または水酸基、 $\text{R}^9$ は水素原子、炭素数1~10のアルキル基、または炭素数1~10のアラルキル基、nは1~3の整数である)で表される。

【0012】(b)シリル基含有フッ素系重合体は、フッ素原子を含有する単量体「以下「フッ素原子含有単量体」ともいう)およびシリル基を有する単量体「以下「シリル含有単量体」ともいう)を重合して得られ、また必要に応じて、これらの単量体と共重合可能な他の単量体「以下「他の単量体」ともいう)をさらに含めて重合して得てもよい。また、(b)シリル基含有フッ素系重合体は、フッ素原子含有単量体およびシリル基含有単量体を重合して得られる重合体、または、これらの単量体に、必要に応じて、他の単量体をさらに含めて得られる重合体の炭素-炭素二重結合に、 $\text{SiH}$ 基を含有する

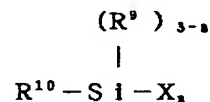
ヒドロシラン化合物(以下「ヒドロシラン化合物」ともいう)を付加反応させて得てもよい。

【0013】ここで、上記フッ素原子含有単量体としては、例えば少なくとも1個の重合性の不飽和二重結合基および少なくとも1個のフッ素原子を有する化合物を挙げることができる。これらのフッ素原子含有単量体としては、例えばテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、3,3,3-トリフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンなどのフルオロオレフィン類;

一般式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}^f$

( $\text{R}^f$ は、フッ素原子を含むアルキル基もしくはアルコキシアルキル基を示す)で表される(フルオロアルキル)ビニルエーテルまたは(フルオロアルコキシアルキル)ビニルエーテル類;パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、パーフルオロ(ブチルビニルエーテル)、パーフルオロ(イソブチルビニルエーテル)などのパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)類;パーフルオロ(プロボキシプロピルビニルエーテル)などのパーフルオロ(アルコキシアルキルビニルエーテル)類;2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロデシル)エチル(メタ)アクリレート、1H,1H,5H-オクタフルオロベンチル(メタ)アクリレート、1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタデカフルオロオクチル(メタ)アクリレートなどのフッ素含有(メタ)アクリル酸エステル類などが挙げられる。これらのフッ素原子含有単量体は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。特に、フッ素原子含有単量体として、ヘキサフルオロプロピレンとパーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテルまたはパーフルオロアルコキシアルキルパーフルオロビニルエーテルとを組み合わせ使用することが好ましい。フッ素原子含有単量体は、全単量体中に、好ましくは1~98重量%、さらに好ましくは5~90重量%である。

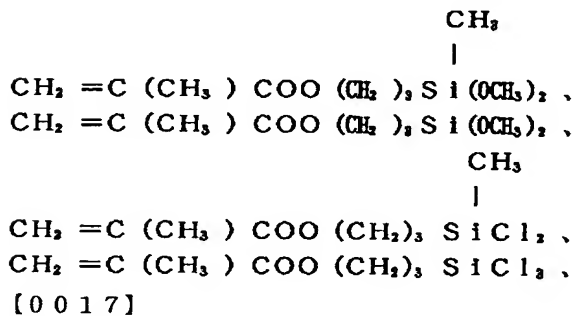
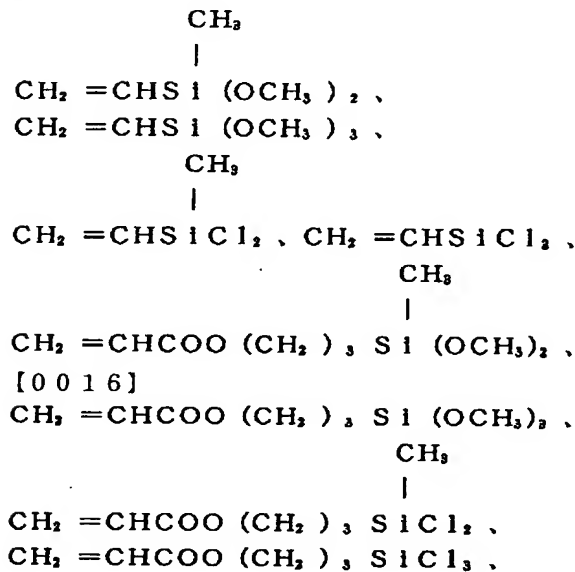
【0014】上記シリル基含有単量体としては、例えば一般式



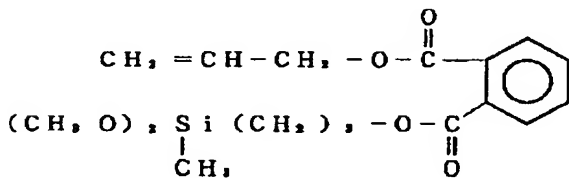
(ただし、X、 $\text{R}^9$ 、nは上記に同じ、 $\text{R}^{10}$ は重合性二重結合を有する有機基である)で表されるシラン化合物

(以下「不飽和シラン化合物」ともいう)などが挙げられる。

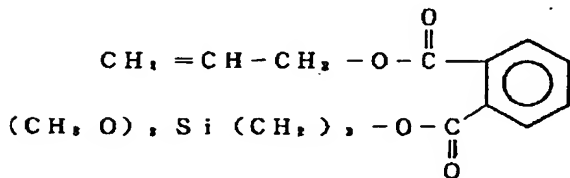
【0015】上記不飽和シラン化合物の具体例としては、



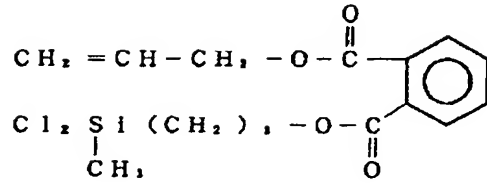
【化1】



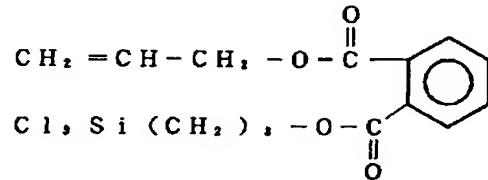
【化2】



【化3】



【化4】



【0018】などが挙げられる。以上のシリル基含有単量体は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。上記シリル基含有単量体の使用量は、全単量体中に、好ましくは1~98重量%、さらに好ましくは5~90重量%である。

【0019】また、上記他の単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、i-アミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレートなどの炭素数1~12のアルキル基を持つ(メタ)アクリレート単量体；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メトキシスチレン、2-ヒドロキシメチルスチレン、4-エチルスチレン、4-エトキシスチレン、3,4-ジメチルスチレン、2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、4-クロロ-3-メチルスチレン、4-t-ブチルスチレン、2,4-ジクロロスチレン、2,6-ジクロロスチレン、1-ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル単量体；ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアミル(メタ)アクリレート、ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ化合物；

【0020】ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、

ト、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートなどの多官能性単量体；ビニルグリシジルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシブチルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテルなどのヒドロキシアールキルもしくはグリシジルビニルエーテル類；アリルグリシジルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテルなどのアリルエーテル類；

【0021】メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、n-ヘキシルビニルエーテル、n-オクチルビニルエーテル、n-ドデシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテルもしくはシクロアルキルビニルエーテル類；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミドなどの酸アミド化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデン、脂肪酸ビニルエステル化合物などのビニル化合物；1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-ネオペンチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、2-シアノ-1, 3-ブタジエン、イソプレン、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基などの置換基で置換された置換直鎖共役ペンタジエン類、直鎖状または側鎖状の共役ヘキサジエンなどの脂肪族共役ジエン；(メタ)アクリル酸、フマル酸、イタコン酸、モノアルキルイタコン酸、マレイン酸、クロトン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸などのエチレン性不飽和カルボン；

【0022】アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル；4-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジンなどのピペリジン系モノマー；ジカプロラクトンなどが挙げられる。これらの他の単量体は、1種単独で使用することも、あ

るいは2種以上を混合して用いることもできる。上記他の単量体の使用量は、全単量体中に、好ましくは1~98重量%、さらに好ましくは5~90重量%である。

【0023】上記ヒドロシラン化合物としては、メチルジクロルシラン、トリクロルシラン、フェニルジクロルシランなどのハロゲン化シラン類；メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシランなどのアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン、トリアセトキシシランなどのアシロキシシラン類；メチルジアミノキシシラン、トリアミノキシシラン、ジメチルアミノキシシランなどのアミノキシシラン類などが挙げられる。これらのヒドロシラン化合物は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。ヒドロシラン化合物の使用量は、全単量体中に、好ましくは1~98重量%、さらに好ましくは5~90重量%である。

【0024】(b) シリル基含有フッ素系重合体を製造する際の重合方法としては、例えば一括して単量体を添加して重合する方法、単量体の一部を重合したのち、その残りを連続的あるいは断続的に添加する方法、あるいは単量体を重合の始めから連続的に添加する方法などが挙げられる。また、これらの重合方法を組み合わせた重合方法を採用することもできる。好ましい重合方法としては、溶液重合が挙げられる。溶液重合に使用される溶媒は、通常のもので使用できるが、そのうちケトン類、アルコール類が好ましい。この重合方法において、重合開始剤、分子量調整剤、キレート化剤、無機電解質は、公知のものを使用することができる。以上の(b)シリル基含有フッ素系重合体の重量平均分子量は、好ましくは1, 000~500, 000、さらに好ましくは5, 000~300, 000である。

【0025】(b)シリル基含有フッ素系重合体の組成物中の割合は、(a)成分(オルガノシラン換算)〔あるいは(a)成分+後記(c)成分〕100重量部に対し、2~2, 000重量部、好ましくは5~900重量部、さらに好ましくは10~400重量部である。2重量部未満では、得られる塗膜にクラックが入りやすく、ガスバリア性が低下し、一方、2, 000重量部を超えると、得られる塗膜の耐候性の悪化を招く。

【0026】次に、上記ガスバリア用コーティング組成物には、上記(a)~(b)成分に、さらに必要に応じて、上記一般式(2)で表される(c)オルガノポリシロキサンを配合することができる。また、上記コーティング組成物は、上記(a)~(c)成分を主成分とする。上記一般式(2)で表される(c)オルガノポリシロキサンにおいて、 $R^1 \sim R^4$ は、同一または異なり、炭素数1~8の有機基を示し、かつ $R^3 \sim R^4$ には少なくともアルコキシ基または水酸基を含み、またmは1以



13

上、かつポリスチレン換算の重量平均分子量が150～10,000であり、さらに-Si-O-結合は直鎖状および/または分岐状である。

【0027】上記炭素数1～8の有機基としては、例えばγ-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基などのハロゲン化アルキル基、ビニル基、フェニル基、γ-メタクリルオキシプロピル基などの(メタ)アクリル酸エステル基、γ-グリシドキシプロピル基などのエポキシ含有アルキル基、γ-メルカプトプロピル基などのメルカプト含有アルキル基、γ-アミノプロピル基などのアミノアルキル基、γ-イソシアネートプロピル基などのイソシアネート含有アルキル基、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基などの直鎖状もしくは分岐状アルキル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基などの脂環状アルキル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基などの直鎖状もしくは分岐状アルコキシ基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、カプロイル基などのアシル基が挙げられる。なお、強固なコーティング組成物を得るために、(a)～(c)成分の加水分解・縮合による反応が好ましく、その反応性の面から、(c)成分はmが1以上かつ、ポリスチレン換算重量平均分子量は150～10,000、好ましくは200～8,000である。ポリスチレン換算重量平均分子量が150未満では、得られる塗膜に亀裂が生じやすく、ガスバリア性が悪化し、一方、10,000を超えると、塗膜の硬化が不十分となりやすく、そのため得られる塗膜の硬度が低下し、ガスバリア性が悪化する。

【0028】(c)オルガノポリシロキサンの具体例としては、下記のもの挙げられる。なお、これらの(c)オルガノポリシロキサンは、そのまま使用してもよく、また、加水分解および/または縮合させて使用してもよい。

三菱化学(株)製、MS-51 ( $R^1 \sim R^4$  = メトキシ基、重量平均分子量=600)

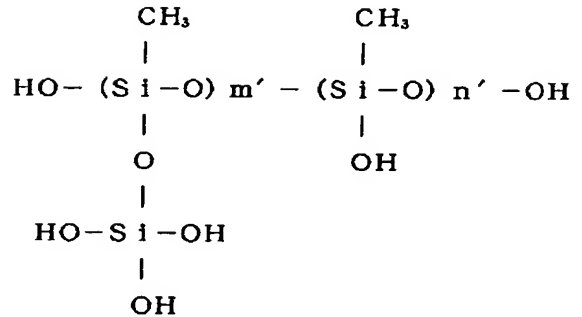
信越化学工業(株)製、X-40-9220 ( $R^1 \sim R^4$  = メトキシ基、 $R^1 \sim R^4$  = メチル基、重量平均分子量=4,000)

試作品① ( $R^1 \sim R^4$  = メトキシ基、 $R^1 \sim R^4$  = フェニル基、重量平均分子量=500)

試作品② (重量平均分子量=7,000)

ここで、上記試作品②の化学構造を、下記に示す。

14



10 そのほか、(c)オルガノポリシロキサンの市販品としては、三菱化学(株)製のMKCシリケート、多摩化学(株)製のシリケート、東レ・ダウコーニング社製のシリコンレジン、東芝シリコン(株)製のシリコンレジン、日本ユニカ(株)製のシリコンオリゴマーなどが挙げられる。

【0029】本発明のコーティング組成物において、

(a)成分(オルガノシラン換算)と(c)オルガノポリシロキサンの割合は、(a)5～95重量%、好ましくは10～90重量%、(c)95～5重量%、好ましくは90～10重量%〔ただし、(a)+(c)=100重量%〕である。(a)が5重量%未満では、コーティング膜の緻密化が低くガスバリア性に劣り、一方、95重量%を超えると、コーティング膜の柔軟性が損なわれ、クラックなどによる膜欠陥が現れガスバリア性に劣る。

【0030】本発明のコーティング組成物には、上記

(a)～(b)成分、あるいは(a)～(c)成分以外に、(d)金属アルコレート、金属アルコレートとβ-ジケトン類および/またはβ-ケトエステル類との反応で得られるキレート化合物、ならびに該金属アルコレートおよび/またはキレート化合物を水と反応させて得られる加水分解物の群から選ばれた少なくとも1種を添加することが好ましい。(d)成分のうち、金属アルコレートは、(a)～(b)成分、あるいは(a)～(c)成分との共縮合体を形成する作用をなすものと考えられる。上記金属アルコレートとしては、例えば、一般式M(OR<sup>11</sup>)<sub>p</sub>(R<sup>11</sup>COCH<sub>3</sub>, COR<sup>11</sup>)<sub>q</sub>。(式中、Mは金属原子、R<sup>11</sup>～R<sup>12</sup>は同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基、R<sup>13</sup>は炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～16のアルコキシ基を示し、p、qは0～4の整数であり、(p+q)=Mの原子価である)で表される化合物が挙げられる。

【0031】(d)成分の金属アルコレート中のR<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基、具体的にはエチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、フェニル基などである。また、R<sup>13</sup>は、上記と同様の炭素数1～6のアルキル基のほか、炭素数1～16のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-

プトキシ基、sec-プトキシ基、t-プトキシ基、ラウリル基、ステアリル基などである。

【0032】これらの(d)成分の金属アルコレート、金属アルコレートとβ-ジケトン類および/またはβ-ケトンエステル類との反応で得られるキレート化合物の具体例としては、テトラプトキシジルコニウム、トリ-*n*-プトキシエチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-*n*-プトキシビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、*n*-プトキシトリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(*n*-プロピルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウムなどのジルコニウム化合物；ジイソプロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセテート)チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセテート)チタニウム、テトラ-*i*-プロポキシチタン、テトラ-*n*-プトキシチタン、テトラ-*t*-プトキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタンなどのチタン化合物；ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、ジイソプロポキシアセチルアセトナートアルミニウム、イソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、イソプロポキシビス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウムなどのアルミニウム化合物などが挙げられる。これらの金属アルコレートのうち好ましいものは、トリ-*n*-プトキシエチルアセトアセテートジルコニウム、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウムである。これらの金属アルコレートは、1種単独であるいは2種以上混合して使用することができる。なお、金属アルコレート、金属アルコレートとβ-ジケトン類および/またはβ-ケトンエステル類との反応で得られるキレート化合物としては、これらの化合物の加水分解物を使用することもできる。

【0033】(d)成分中の金属アルコレートの組成物中の割合は、(a)成分(オルガノシラン換算)【および(c)成分であるオルガノポリシロキサン】[(a)あるいは(a)+(c)]100重量部に対し、好ましくは0.01~100重量部、さらに好ましくは0.5~50重量部である。0.01重量部未満では、(a)~(b)成分、あるいは、(a)~(c)成分との共縮合体の生成が不充分であり、塗膜の緻密度が不充分となり、その結果、ガスバリア性が低下する。一方、100重量部を超えると、組成物の保存安定性が悪化し、また得られる塗膜にクラックが発生する場合があります好ましく

ない。

【0034】また、(d)成分のうち、β-ジケトン類および/またはβ-ケトンエステル類としては、一般式 $R^{11}COCH_2COR^{12}$ (式中、 $R^{11}\sim R^{12}$ は上記に同じ)で表される化合物が挙げられる。この(d)成分を構成するβ-ジケトン類および/またはβ-ケトンエステル類は、本発明の組成物の安定性向上剤として作用するものである。すなわち、上記(a)~(b)成分、あるいは(a)~(c)成分を主成分とする組成物中に存在する上記金属アルコレート(ジルコニウム、チタニウムおよび/またはアルミニウム化合物)中の金属原子に配位することにより、これらの金属キレート化合物による(a)成分~(b)成分、あるいは、(a)~(c)成分の縮合反応をコントロールする作用をし、得られる組成物の保存安定性を向上させる作用をなすものと考えられる。β-ジケトン類および/またはβ-ケトンエステル類を構成する $R^{11}$ および $R^{12}$ は、上記金属アルコレートを構成する $R^{11}$ および $R^{12}$ と同様である。

【0035】このβ-ジケトン類および/またはβ-ケトンエステル類の具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-*n*-プロピル、アセト酢酸-*i*-プロピル、アセト酢酸-*n*-ブチル、アセト酢酸-sec-ブチル、アセト酢酸-*t*-ブチル、2,4-ヘキサジオン、2,4-ヘプタジオン、3,5-ヘプタジオン、2,4-オクタジオン、2,4-ノナンジオン、5-メチル-ヘキサジオンなどを挙げることができる。これらのうち、アセト酢酸エチルおよびアセチルアセトンが好ましく、特にアセチルアセトンが好ましい。これらのβ-ジケトン類および/またはβ-ケトンエステル類は、1種単独または2種以上を混合して使用することもできる。このβ-ジケトン類および/またはβ-ケトンエステル類は、上記金属アルコレート1モルに対し、好ましくは2モル以上、さらに好ましくは3~20モルであり、2モル未満では得られる組成物の保存安定性に劣るものとなる。

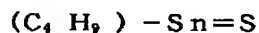
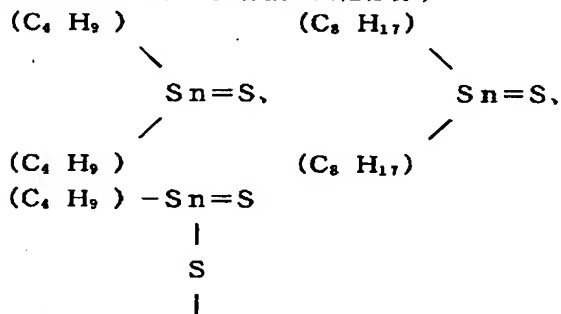
【0036】また、本発明の組成物をより速く硬化させるにあたっては、硬化条件により(e)硬化促進剤を使用してもよく、比較的低い温度で硬化させるためには、この(e)硬化促進剤を併用の方が効果的である。

【0037】この(e)硬化促進剤としては、塩酸などの無機酸；ナフテン酸、オクチル酸、亜硝酸、亜硫酸、アルミン酸、炭酸などのアルカリ金属塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ性化合物；アルキルチタン酸、リン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸などの酸性化合物；エチレンジアミン、ヘキサレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ピペリジン、ピペラジン、メタフェニレンジアミン、エタノールアミン、トリエチルアミン、エポキシ樹脂の硬化剤

【0038】



などのメルカプチド型有機スズ化合物：



などのスルフィド型有機スズ化合物：

【0039】(C, H, ) : SnO、(C, H<sub>17</sub>) : SnO、または(C, H, ) : SnO、(C, H<sub>17</sub>) : SnOなどの有機スズオキシサイドとエチルシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フタル酸ジオクチルなどのエステル化合物との反応生成物などの有機スズ化合物などが使用される。これらの(e)硬化促進剤の組成物中における割合は、本発明の組成物の固形分100重量部に対して、通常、0.5~50重量部、好ましくは0.5~30重量部用いられる。

0.05~0.1  $\mu\text{m}$ のケイ素酸化物および/または金属酸化物を添加することも可能である。ここで、平均粒径が0.2  $\mu\text{m}$ を超えると、膜の緻密性の観点からガスバリア性が劣り、好ましくない。この(f)成分としては、例えばコロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、アルミナゾル、スズゾル、ジルコニウムゾル、五酸化アンチモンゾル、酸化セリウムゾル、酸化亜鉛ゾル、酸化チタンゾルなどが挙げられ、これらの(f)成分の存在下で(a)~(b)成分、あるいは(a)~(c)成分との共縮合反応を行っても良く、また反応後に混合してもよい。

【0041】本発明のコーティング組成物は、通常、上記(a)～(b)成分、あるいは(a)～(c)成分を、(g)親水性有機溶媒中で、加水分解および/または縮合することによって得られる。ここで、(g)親水性有機溶媒としては、例えば1価アルコールまたは2価アルコールを挙げることができ、このうち1価アルコールとしては炭素数1～8の飽和脂肪族アルコールが好ましい。これらのアルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテルなどを挙げることができる。

【0042】(g) 親水性有機溶媒の使用量は、組成物の全固形分濃度が好ましくは60重量%以下となるように用いられる。例えば、薄膜形成を目的に用いられる場合には、通常、5～40重量%、好ましくは10～30重量%であり、また厚膜形成を目的に使用する場合には、通常、20～50重量%、好ましくは30～45重量%である。組成物の全固形分濃度が60重量%を超えると、組成物の保存安定性が低下する傾向にある。なお、有機溶媒としては、上記の親水性有機溶媒が好ましいが、親水性有機溶媒以外に、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類なども使用できる。

【0043】なお、本発明のコーティング組成物は、上記（a）～（b）成分、あるいは（a）～（c）成分を主成分とするが、通常、（a）～（b）成分、あるいは（a）～（c）成分を含有する組成物を調製する際に、（g）' 水が、（a）成分を構成するオルガノシランに添加される。（g）' 水の使用量は、（a）成分（オルガノシラン換算）〔および（c）オルガノポリシロキサンに含まれるアルコキシ基〕1モルに対して、通常、0.1～1モル、好ましくは0.3～0.7モル程度である。

【0044】このように、本発明のコーティング組成物は、上記(a)成分と(b)シリル基含有フッ素系重合体、あるいはこれらと(c)オルガノポリシロキサンとを、(g)親水性有機溶媒中で、加水分解および/または縮合することによって得られる。この際、反応条件は、温度は20~100℃、好ましくは30~80℃、時間は0.1~20時間、好ましくは1~10時間である。得られる組成物の重量平均分子量は、一般的なGPC法によるポリスチレン換算値で、通常、500~100万、好ましくは1,000~10万である。この重量平均分子量の測定方法の詳細は、実施例で示されている。

【0045】なお、本発明のコーティング組成物には、得られる塗膜の着色、厚膜化、下地への紫外線透過防止、防蝕性の付与、耐熱性などの諸特性を発現させるために、別途、(h)充填材を添加・分散させることも可能である。ただし、(h)充填材は、上記(f)成分を除く。この(h)充填材としては、例えば有機顔料、無機顔料などの非水溶性の顔料または顔料以外の、粒子状、繊維状もしくは鱗片状の金属および合金ならびにこれらの酸化物、水酸化物、炭化物、窒化物、硫化物などが挙げられる。この(h)充填材の具体例としては、粒子状、繊維状もしくは鱗片状の、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、銀、亜鉛、フェライト、カーボンブラック、ステンレス鋼、二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化コバルト、合成ムライト、水酸化アルミニウム、水酸化鉄、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、クレイ、ケイソウ土、消石灰、石膏、タルク、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、雲母、亜鉛緑、クロム緑、コバルト緑、ビリジアン、ギネー緑、コバルトクロム緑、シェーレ緑、緑土、マンガングリーン、群青、紺青、ピグメントグリーン、岩群青、コバルト青、セルリアンブルー、ホウ酸銅、モリブデン青、硫化銅、コバルト紫、マルス紫、マンガングリーン、ピグメントバイオレット、亜酸化鉛、鉛酸カルシウム、ジンクエロー、硫化鉛、クロム黄、黄土、カドミウム黄、ストロンチウム黄、チタン黄、リサージ、ピグメントエロー、亜酸化銅、カドミウム赤、セレン赤、クロムバーミリオン、ベンガラ、亜鉛白、アンチモン白、塩基性硫酸鉛、チタン白、リトポン、ケイ酸鉛、酸化ジルコン、タングステン白、鉛亜鉛華、バンチソン白、フタル酸鉛、マンガングリーン、硫酸鉛、黒鉛、ボーン黒、ダイヤモンドブラック、サーマトミック黒、植物性黒、チタン酸カリウムウイスキー、二硫化モリブデンなどが挙げられる。

【0046】これらの(h)充填材の平均粒径または平均長さは、通常、50~50,000nm、好ましくは100~5,000nmである。(h)成分の組成物中の割合は、(a)~(b)成分、あるいは(a)~

(c)成分の全固形分100重量部に対し、好ましくは0.1~300重量部、さらに好ましくは1~200重量部である。

【0047】なお、本発明のコーティング組成物には、そのほかオルトギ酸メチル、オルト酢酸メチル、テトラエトキシシランなどの公知の脱水剤、各種界面活性剤、上記以外の、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、染料、分散剤、増粘剤、レベリング剤などの添加剤を配合することもできる。

【0048】本発明のコーティング組成物を調製するに際しては、上記(a)~(b)成分、あるいは(a)~(c)成分を含有する組成物を調製すればよいが、例えば下記①~③の調製方法が好ましい。

①(a)成分、(b)シリル基含有フッ素系重合体[および(c)オルガノポリシロキサン]、および(d)成分のうちの金属アルコレートからなる溶液に、(a)成分(オルガノシラン換算)[および(c)オルガノポリシロキサンのアルコキシ基]1モルに対し0.1~1モルの水を加えて、(a)~(b)成分、あるいは(a)~(c)成分、および金属アルコレートからなる組成物を形成させたのち、(d)成分のうちのβ-ジケトン類および/またはβ-ケトエステル類を添加する方法。

【0049】②(a)成分に、(a)成分(オルガノシラン換算)[および(c)オルガノポリシロキサンのアルコキシ基]1モルに対し0.1~1モルの水を加えて、加水分解・縮合反応を行い、次いで(b)シリル基含有フッ素系重合体[および(c)オルガノポリシロキサン]、および(d)成分のうちの金属アルコレートを加えて混合し、さらに縮合反応を行い、(a)~(b)成分、あるいは(a)~(c)成分、および金属アルコレートからなる組成物を形成したのち、(d)成分のうちのβ-ジケトン類および/またはβ-ケトエステル類を添加する方法。

【0050】③(a)成分と(d)成分である金属アルコレートからなる溶液に、(a)成分(オルガノシラン換算)[および(c)オルガノポリシロキサンのアルコキシ基]1モルに対し0.1~1モルの水を加えて、加水分解・縮合反応を行い、次いで(b)シリル基含有フッ素系重合体[および(c)オルガノポリシロキサン]を加えてさらに縮合反応を行い、さらに(d)成分であるβ-ジケトン類および/またはβ-ケトエステル類を添加する方法。

【0051】本発明のコーティング組成物は、特に、ガスバリア用途に有用である。すなわち、合成樹脂フィルム上に、本発明のコーティング組成物からなる塗膜層を、あるいは、金属および/または無機化合物の蒸着層と本発明のコーティング組成物からなる塗膜層を積層することにより、ガスバリア性に優れたコーティングフィルムが得られる。

【0052】ここで、合成樹脂フィルムとしては、シー

ト状またはフィルム状のものであって、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレートなどのポリエステル；ナイロン6、ナイロン6, 6、ナイロン4, 6、ナイロン12などのポリアミドや、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリアリレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、テトラフルオロエチレン、一塩化三フッ化エチレン、フッ化エチレン-プロピレン共重合体、ポリイミドなどの包装材料として用いられるシートあるいはフィルムが使用可能である。これらの合成樹脂フィルムは、必要に応じて、二軸延伸フィルムを使用することもできる。また、上記合成樹脂フィルムには、例えば帯電防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、着色剤などの添加剤を配合することができる。

【0053】さらに、合成樹脂フィルムの塗膜形成面には、コロナ放電処理、プラズマ活性化処理、グロー放電処理、逆スパッタ処理、粗面化処理などの公知の表面活性化処理を行ったり、エチレンイミン系、アミン系、エポキシ系、ウレタン系、ポリエステル系などのプライマー剤でプライマー処理することも可能である。上記合成樹脂フィルムの厚さは特に限定されないが、通常、5～100  $\mu\text{m}$ 、好ましくは10～50  $\mu\text{m}$ である。

【0054】合成樹脂フィルムなどの基体（以下「基体」ともいう）上に、本発明のコーティング組成物から形成される塗膜層（以下「本発明の塗膜」ともいう）を積層するには、基体の表面に、マイクログラビアコートなどのロールコート、スプレーコート、スピンコート、ディッピング、刷毛、バーコード、アプリケーションなどの塗装手段により、1回あるいは複数回の塗装で、乾燥膜厚が0.01～30  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.1～10  $\mu\text{m}$ の本発明の塗膜を形成することができ、通常的环境下、50～300℃、好ましくは70～200℃の温度で、0.5～60分間、好ましくは1～10分間、加熱・乾燥することにより、縮合が行われ、本発明の塗膜を形成することが可能である。

【0055】また、この際、基体あるいは本発明の塗膜上に、金属および/または無機化合物の蒸着層（以下「蒸着層」ともいう）を積層することも可能である。この蒸着層を設けることによって、さらにガスバリア性が良好となる。ここで、上記蒸着層には、アルミニウム、ケイ素、チタン、亜鉛、ジルコニウム、マグネシウム、スズ、銅、鉄などの金属や、これらの金属の酸化物、窒化物、硫化物、フッ化物など、例えば酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化スズ、硫化亜鉛、フッ化マグネシウムなどが用いられる。

【0056】蒸着層の形成方法は、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリングなどの蒸着法が用いられるが、真空蒸着、イオンプレーティングが生産効率の点から好ましい。蒸着装置内は、内部を $2 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ 、好ましくは $8 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ まで真空に引いたのち、蒸着処理を行う。この蒸着層は、酸素、水蒸気に対してバリア性を示すが、特にアルミニウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウムなどはガスバリア性に優れる。蒸着層の膜厚は、10～5,000オングストローム、好ましくは30～3,000オングストロームであり、10オングストローム未満では、ガスバリア性が充分でない場合があり、一方、5,000オングストロームを超えると、蒸着層の柔軟性が損なわれ、クラックやピンホールが発生しやすくなり、いずれもガスバリア性が劣る。上記蒸着層は、複数の蒸着材料を併用してもよく、また2層以上の複層としてもよい。

【0057】本発明のコーティング組成物を用いて、本発明の塗膜を形成させる方法の具体例としては、下記の方法が挙げられる。

①基体表面上に、本発明の塗膜を形成させる方法。なお、必要に応じて、基体表面上に、上記のように、プライマーをあらかじめ塗布して本発明の塗膜を形成させてもよい。

②基体表面上に、蒸着層を形成し、その蒸着層表面上に、本発明の塗膜を形成させる方法。なお、基体表面上に蒸着層を形成させるとき、必要に応じて、基体表面上にあらかじめプライマーを塗布してもよい。

③上記①の本発明の塗膜表面上に、蒸着層を形成させる方法。

④上記②の本発明の塗膜表面上に、蒸着層を形成させる方法。

⑤上記③の蒸着層表面上に、さらに本発明の塗膜を形成させる方法。

⑥上記④の蒸着層表面上に、さらに本発明の塗膜を形成させる方法。

⑦上記①～⑥の基体の表面が、片面あるいは両面である①～⑥の方法。

【0058】このようにして得られる本発明のコーティングフィルムは、ガスバリア性に優れているため、食品、医薬品、化粧品、煙草、トイレタリー分野などの包装材料に有用であるばかりか、太陽電池、保護膜、防湿フィルムなどの用途に用いられる。

【0059】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、部および％は、特に断らないかぎり、重量基準である。また、実施例中の重量平均分子量、酸素透過度は、下記にしたがって測定した。

50 重量平均分子量

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した。すなわち、下記条件において、得られた組成物（固形分）1gを100ccのテトラヒドロフランに添加し十分攪拌したのち、これを0.45 $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過したろ液を試料とした。また、標準ポリスチレンは、米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置；米国ウオーターズ社製、高温高速ゲル浸透クロマトグラム（モデル150-C、ALC/GPC）

カラム；昭和電工（株）製、SHODEX KF-80 M（2本）、KF-802（1本）、長さ各30cm  
測定温度；40℃

流速；1cc/分

#### 酸素透過度

モダンコントロール社製、MOCON OXTRANを用い、温度25℃、湿度90RH%雰囲気下で測定した。

【0060】参考例1（シリル基含有フッ素系重合体の調製）

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、ヘキサフルオロプロピレン66.3部、エチルビニルエーテル28.6部、ビニルトリメトキシシラン5.1部、メチルイソブチルケトン320部を加えて混合したのち、攪拌下、100℃に加熱し、シロキサンユニット含有アゾ系開始剤〔和光純薬工業（株）製、VPS-1001〕3部とラウリルパーオキサイド0.5部を滴下し、さらに100℃で5時間反応させて、固形分24%のシリル含有フッ素系重合体（S-1成分）を得た。

【0061】参考例2（ジルコニウムキレート化合物の調製）

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、テトラブトキシジルコニウム16部、アセチルアセトン4部を加え、60℃で30分間攪拌後、i-プロピルアルコール80部を加えてジルコニウムキレート化合物（K-1成分）を得た。

【0062】実施例1

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、テトラエトキシシラン65部、メチルトリメトキシシラン35部、メチルエチルケトン分散コロイダルシリカ〔固形分濃度30%、日産化学工業（株）製、MEK-ST〕30部、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン5部、テ

トラメトキシシランオリゴマー（三菱化学（株）製、MS-51）15部、参考例1で得られたシリル基含有フッ素系重合体（S-1成分）45部、i-プロピルアルコール10部、メチルエチルケトン40部を加え、40℃に加熱したのち、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）のトルエン溶液〔濃度20%、川研ファインケミカル（株）製、ALCHTR-20〕15部、水21部を30分かけて滴下し、さらに60℃に昇温して5時間反応させ、その後、アセチルアセトン5部を加え、さらに2時間反応させ、組成物（A）を得た。この組成物（A）中の共縮合物の重量平均分子量は、6.3万であった。

【0063】実施例2

実施例1において、メチルエチルケトン分散コロイダルシリカ〔日産化学工業（株）製、MEK-ST〕30部を使用しない以外は、実施例1と同様にして、組成物（B）を得た。この組成物（B）の重量平均分子量は、5.8万であった。

【0064】比較例1

メチルトリメトキシシラン100部に水20部を加え、60℃に加熱して6時間反応させ、組成物（C）を得た。この組成物（C）の重量平均分子量は、0.4万であった。比較例2テトラメトキシシランオリゴマー〔三菱化学（株）製、MS-51〕100部に水20部を加え、40℃に加熱して4時間反応させ、組成物（D）を得た。この組成物（D）の重量平均分子量は、0.3万であった。

【0065】実施例1～2、比較例1～2で得られた組成物に、参考例2で調製した硬化剤の1種でもあるジルコニウムキレート化合物（K-1成分）を10部添加し、コロナ放電処理した厚さ12 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に、バーコーターにより塗布し、熱風乾燥機で100℃、10分間乾燥させ、膜厚8.0 $\mu$ mの塗膜を形成し、合計で20 $\mu$ mのガスバリア性コーティングフィルムを得た。得られたガスバリア性コーティングフィルムのガスバリア性を、酸素透過度測定装置（モダンコントロール社製、MOCON OXTRAN）を用いて測定した。結果を表1に示す。

【0066】

【表1】

25		26			
		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
配合処方 (部)					
組成物 (A)	100	-	-	-	-
組成物 (B)	-	100	-	-	-
組成物 (C)	-	-	100	-	-
組成物 (D)	-	-	-	100	-
硬化剤 (K-1 成分)	10	10	10	10	10
酸素透過度 (cc/m <sup>2</sup> · atm · 24hr)	1.1	1.2	28.0	21.0	

【0067】表1の実施例1～2から明らかなように、本発明のコーティング組成物は、ガスバリア性に優れていることが分かる。これに対し、比較例1はオルガノシランのみを縮合させたものであり、また比較例2はオルガノポリシロキサンのみを用いたものであり、いずれもガスバリア性に劣ることが分かる。

【0068】実施例3～4、比較例3～4  
厚さ12μmのポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上に、二酸化ケイ素を蒸着源とし、真空蒸着法により、膜厚400オングストロームの無機化合物蒸着層を形成し、さらに、実施例1～2、あるいは比較例1

～2で得られた組成物 (A) ～ (D) に、参考例2で調製した硬化剤の1種でもあるジルコニウムキレート化合物 (K-1 成分) を10部添加したガスバリア用コーティング組成物をバーコーターにより塗布し、熱風乾燥機で100℃、10分間乾燥させ、膜厚1.0μmの塗膜を形成し、ガスバリア性コーティングフィルムを得た。得られたガスバリア性コーティングフィルムのガスバリア性を、実施例1と同様にして酸素透過度を測定した。結果を表2に示す。

【0069】

【表2】

		実施例 3	実施例 4	比較例 3	比較例 4
配合処方 (部)					
組成物 (A)	100	-	-	-	-
組成物 (B)	-	100	-	-	-
組成物 (C)	-	-	100	-	-
組成物 (D)	-	-	-	100	-
硬化剤 (K-1 成分)	10	10	10	10	10
酸素透過度 (cc/m <sup>2</sup> · atm · 24hr)	0.5	0.5	3.0	3.0	

【0070】表2の実施例3～4から明らかなように、PETフィルムにあらかじめ無機化合物の蒸着層を設けることにより、さらにガスバリア性に優れることが分かる。これに対し、比較例3はオルガノシランのみを縮合させたものを用いており、また比較例4はオルガノポリシロキサンのみを用いたものであり、あらかじめPETフィルム上に蒸着層を設けても、ガスバリア性が実施例

1～2よりも劣っていることが分かる。

【0071】

【発明の効果】本発明によれば、酸素透過度が極めて小さく、また人体に無害なコーティング組成物、およびこれを用いたガスバリア性に優れたコーティングフィルムが得られる。

## フロントページの続き

(72)発明者 石川 悟司  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

Fターム(参考) 4F006 AA12 AA15 AA16 AA19 AA22  
AA35 AA38 AA40 AB19 AB39  
AB76 BA05 CA07 DA04 EA01  
4F100 AA01C AA17A AA17H AA20A  
AA20H AB01C AH02A AH08A  
AK01B AK17A AK42 AK52A  
AL05A AL08A BA02 BA03  
BA07 BA10A BA10B CA02A  
CA23A DE01A DE01H EH66C  
GB16 GB23 JA07A JD02A  
JD03 JL00 YY00A YY00H  
4J038 CD122 CD132 CE052 DL031  
DL052 GA02 GA13 GA15  
HA446 JA23 JA34 JC32  
JC38 KA04 KA20 MA14 PA07  
PB04 PC08